

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000017091 A**

(43) Date of publication of application: **18.01.00**

(51) Int. Cl.  
**C08J 7/00**  
**C08J 5/00**  
**C08J 9/224**

(21) Application number: **10196503**

(22) Date of filing: **29.06.98**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor: **INOUE YOICHI**  
**YOSHIMURA YASUHIRO**  
**IKEDA YUKIKO**  
**ENDO KIJU**

(54) **MOLDED FLUORORESIN OBJECT HAVING  
MODIFIED SURFACE LAYER, SURFACE  
TREATMENT OF FLUORORESIN AND  
APPARATUS THEREFOR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a molded object having an improved water-repellency by increasing the fluorine atom content of a surface layer to a higher level than that of the inside and forming a roughened surface having a specific center line average height and a specific number of needle-like micro peakings per a unit surface area.

SOLUTION: A roughened surface having a center line

average height,  $R_a$ , of  $0.2-3 \mu\text{m}$  and  $2.6 \times 10^{13}-1.8 \times 10^{10}/\text{m}^2$  needle-like micro peakings per a unit surface area is formed. Preferably, a fluororesin comprises a fluorocarbon resin or a fluorosilicone resin and the surface layer contains not less than 4%, further preferably 5-50%, of all the surface layer, of  $\text{CF}_3$  group of  $\text{SiF}_3$  group. The length of needle-like micro peakings is  $0.3-1.5 \mu\text{m}$  and the average distance between two neighboring micro peakings is  $0.3-11.3 \mu\text{m}$ . This surface is obtained by introducing high-energy ions having an accelerating voltage of not less than 2 kV and not more than 50 kV to a fluororesin surface to modify the surface.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The fluoro-resin Plastic solid characterized by having the detailed projection of the shape of  $2.6 \times 10^{13}$  two to  $1.8 \times 10^{10}$  [/m ] per unit area/Mt. Tsurugi of  $m^2$  at said concave convex while center line average-of-roughness-height Ra which the content of the fluorine atom of a surface layer makes exist by ion-implantation processing more mostly than a inner layer, and displays field granularity has the concave convex which is 0.2–3 micrometers.

[Claim 2] The fluoro-resin Plastic solid according to claim 1 characterized by the mean distance which a detailed projection adjoins being 0.3–11.3 micrometers.

[Claim 3] Claim 1 to which three CF or three SiF(s) are characterized by the 5 – 50% of the whole surface existing when a fluoro-resin consists of fluorocarbon resin or fluoro silicone resin, or a fluoro-resin Plastic solid given in two.

[Claim 4] A fluoro-resin has –CF<sub>2</sub>– in a principal chain, and has –SiF<sub>2</sub>– in the fluorocarbon resin with which an end group consists of –CF<sub>3</sub>, or a principal chain, and an end group – They are claim 1 characterized by consisting of the fluoro silicone resin which consists of SiF<sub>3</sub>, hydro fluorocarbon resin which permuted some fluorine atoms of these fluorocarbon resin and fluoro silicone resin by the hydrogen atom further, or hydro fluoro silicone resin thru/or the fluoro-resin Plastic solid of any one publication of three.

[Claim 5] Fluorocarbon resin is a fluoro-resin Plastic solid according to claim 4 characterized by consisting of any one sort of PTFE (polytetrafluoroethylene), PFA (tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer), FEP (tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer), or the ETFE (tetrafluoroethylene copolymer).

[Claim 6] The surface treatment approach of the fluoro-resin characterized by injecting the ion of high energy 50kV or less into a fluoro-resin front face with the acceleration voltage of 2kV or more, and reforming a front face.

[Claim 7] A fluoro-resin has –CF<sub>2</sub>– in a principal chain, and has –SiF<sub>2</sub>– in the fluorocarbon resin with which an end group consists of –CF<sub>3</sub>, or a principal chain, and an end group – It is the surface treatment approach of the fluoro-resin according to claim 6 characterized by consisting of the fluoro silicone resin which consists of SiF<sub>3</sub>, hydro fluorocarbon resin which permuted some fluorine atoms of these fluorocarbon resin and fluoro silicone resin by the hydrogen atom further, or hydro fluoro silicone resin.

[Claim 8] Fluorocarbon resin is the surface treatment approach of a fluoro-resin claim 6 characterized by consisting of any one sort of PTFE (polytetrafluoroethylene), PFA (tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer), FEP (tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer), or the ETFE (tetrafluoroethylene copolymer), or given in seven.

[Claim 9] It is the surface treatment approach of claim 6 which the ion to pour in is Ar, Ne, helium, F, or N, and is characterized by the injection rate being the range per [  $1 \times 10^{13}$  ] unit area – of  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> thru/or the fluoro-resin any one publication of eight.

[Claim 10] It is the surface treatment approach of the fluoro-resin according to claim 6 which faces injecting the ion of high energy 50kV or less into a fluoro-resin front face with the acceleration voltage of 2kV or more, and reforming a front face, performs ion-implantation processing under the predetermined reduced pressure in which the plasma exists, and is

characterized by purging after processing by the gas of the same kind supplied at the time of an ion implantation.

[Claim 11] Surface treatment equipment for realizing the surface treatment approach of claim 6 characterized by constituting from the high-voltage ion source which generates an ion beam, a vacuum processing tub which stands in a row in it, a sample conveyance means which can supply a fluororesin sheet by continuation supply or batch processing in a vacuum processing tub, and an exhaust air means to exhaust a vacuum processing tub at least thru/or the fluororesin any one publication of ten.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fluororesin Plastic solid and the surface treatment approach of a fluororesin of having a surface treatment layer, and a processor, especially the front face of a fluororesin Plastic solid is reformed, and water-repellent \*\*\*\*\* is related with the reforming fluororesin Plastic solid acquired by the art and this which raise an oil-repellent function, and its processor.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the fluororesin represented by polytetrafluoroethylene (PTFE) has properties, such as a water resisting property, chemical resistance, and the low adhesion of a foreign matter, recently, it is becoming a technical problem with important giving the function which improves surface water repellence so that water, a chemical, and contamination may not adhere to these matter from the start.

[0003] Sufficient property was not acquired although the reforming approach using hot blast processing, flame treatment, corona discharge treatment, UV irradiation or a chromic acid, and metallic sodium as a reforming technique of resin was learned from the former. From a viewpoint of reforming of resin, there was also a proposal of reforming by the ion-implantation which is a dry process. For example, according to JP,6-179218,A, nickel ion is injected into a resin front face, the surface energy of the metal mold for resin seals is lowered, and the technique of making a false PTFE layer forming and raising mold releasability is indicated.

[0004] The liquid passage used in the semi-conductor relation from which a minute amount will also melt in liquid and trouble will produce it if an impurity exists, and the field where the test fluid used by medical relation contacts are made as much as possible into water repellence, and to make it a residual liquid drop not remain [ liquid ] in \*\*\*\*\* is desired. Or when liquid, such as an acid, alkali, etc., such as a chemical, was used, there was a danger of having a bad influence on the front face or perimeter with residual water.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the case of the above-mentioned example, like a fluororesin, surface energy is low and a water-repellent rich ingredient is usually comparatively used in resin. The contact angle over water is still 90 degrees - at most 110 degrees, and it was not able to be said that it was enough. Even if a principal chain is CF<sub>2</sub> fundamentally or a PTFE layer forms the above-mentioned false PTFE layer, a contact angle is less than 130 degrees, and sufficient water-repellent improvement was not able to be desired.

[0006] The place made into the purpose of this invention is to cancel the trouble of the above-mentioned conventional technique. Therefore, the 1st purpose It is what aims at things for raising a water-repellent function further, employing the property of a fluororesin efficiently. The fluororesin Plastic solid which has the improved surface treatment layer in which the contact angle over water exceeds 130 degrees easily the 2nd purpose The surface treatment approach of the fluororesin for obtaining such a surface treatment layer and the 3rd purpose are to offer the processor which can enforce such a surface treatment approach easily, respectively.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Further, at the time of the collision of high energy, the surface treatment approach of the fluororesin Plastic solid in connection with this invention generates cutting and association for a macromolecule, and forms the front face of low energy very much while it is made by injecting the ion of high energy into a sample front face and forms a detailed projection configuration by the physical collision at that time.

[0008] In addition, the fluororesin which this invention makes a processing object Mainly, for example PTFE (polytetrafluoroethylene), PFA (tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer), FEP (tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer), It has  $-\text{CF}_2-$  in a principal chain like ETFE (tetrafluoroethylene copolymer). It has  $-\text{SiF}_2-$  in the fluorocarbon resin with which an end group consists of  $-\text{CF}_3$ , or a principal chain. An end group - The fluoro silicone resin which consists of  $\text{SiF}_3$ , the hydro fluorocarbon resin which permuted some fluorine atoms of these fluorocarbon resin and fluoro silicone resin by the hydrogen atom further, hydro fluoro silicone resin, etc. are mentioned.

[0009] The technique of improving the wettability of water can consider two technique fundamentally. The 1st is reducing the surface energy and introducing granularity moderate on the front face into the 2nd.

[0010] First, surface energy is described [ 1st ]. The \*\* type Fig. which explains the wettability in a matter front face to drawing 11 is shown. A solid-state front face (s) considers the boundary section which is in contact with liquid (l) and a gas (v). The surface tension at this time has the relation shown in a degree type (1).

[0011]

[Equation 1]

$$\sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos \theta = \sigma_{sv} \quad \text{--- (1)}$$

There is \*\*\*\*\* However,  $\sigma_{sl}$  is [  $\sigma_{sv}$  between a liquid and a gas of  $\sigma_{lv}$  between a solid-state and a liquid ] the surface tension between a solid-state and a gas, and  $\theta$  is the contact angle of a liquid. This formula is a basic type of the balance usually called Young's equation.  $\theta$  shows the case of being larger than 90 degrees in drawing. A formula (1) is materialized also when  $\theta$  is 90 degrees or less. If this formula is transformed, it will become like a formula (2).

[0012]

[Equation 2]

$$\cos \theta = (\sigma_{sv} - \sigma_{sl}) / \sigma_{lv} \quad \text{--- (2)}$$

since a denominator is more fixed than a formula (2) if the liquid was decided -- a fractional molecule term -- it is  $(\sigma_{sv} - \sigma_{sl})$  -- it is important when making it negative and making it small improves water repellence.

[0013] Generally, since surface tension [ as opposed to a liquid in solid one ] is far larger than a gas, it becomes important for a front face to make the  $\sigma_{sv}$  itself small. Fluorine system resin is one of comparatively small things of this surface energy, and it has become 18 dyne/cm in  $\text{CF}_2$  which is the radical duty child structure of PTFE, and is a small value compared with a glass metallurgy group etc.

[0014] However, as matter with still smaller surface energy, there was three CF only with small 6 dyne/cm, and if a part of front face of this fluororesin could form this end machine, I thought that water repellence improved greatly.

[0015] Furthermore, there is effectiveness of granularity as the 2nd effectiveness about wettability. Generally, if the same surface energy also has irregularity in a front face, carrying out the contact angle [ itself ] change is reported. the contact angle  $\theta$  on a smooth side, and contact angle  $\theta'$  on the field which prepared granularity in the front face -- a degree -- there is relational expression (3) and it is usually called the formula of Wenzel.

[0016]

$$\cos \theta' = \gamma \cos \theta \quad \text{--- (3)}$$

However,  $\gamma$  is the ratio of the real surface area which calls it a roughness factor and specifically has granularity, and smooth surface area. It will further be hard coming to get wet, and when larger [ than 90 degrees ] and  $\theta$  makes it coarse from this formula will show water repellence. Therefore, it also becomes an important technique to introduce granularity proper.

[0017] As mentioned above, it turns out that the surface treatment in consideration of the 1st effectiveness and the 2nd effectiveness is important. Then, the ion which has the momentum of specific high energy in fluororesins, such as PTFE which basic structure becomes from  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ , was irradiated or poured in, and as a result of trying about the technique which decomposes association and is reconfigured with the heat generated in that case, it found out that the split face which has a detailed projection for the ability of three  $-\text{CF}$  to be formed in surface [ a part of ] in a header and its front face for the first time could be formed. This technique showed that it could reform on the water-repellent, very high film.

[0018] This invention is made based on the above knowledge. Namely, the 1st purpose of the above While center line average-of-roughness-height  $R_a$  which the content of the fluorine atom of a surface layer makes exist by ion-implantation processing more mostly than a inner layer, and displays field granularity has the concave convex which is 0.2-3 micrometers It is attained by said concave convex with the fluororesin Plastic solid characterized by having the detailed projection of the shape of  $2.6 \times 10^{13}$  two to  $1.8 \times 10^{10}$  [/m ] per unit area/Mt. Tsurugi of  $\text{m}^2$ .

[0019] And it is that three  $\text{CF}$  or three  $\text{SiF}(\text{s})$  constitute preferably so that the 5 - 50% of the whole surface may exist more preferably 4% or more when a fluororesin is constituted from fluorocarbon resin or fluoro silicone resin. The more many, although improved, if it exceeds 50%, the more problems, such as that the quality of the material becomes weak and lacking stability with time, will produce water repellence. Therefore, it is desirable to consider as about 4 - 50% practical. In addition, on the resin front face when not carrying out ion-implantation processing, it is at most about 1%, and a detailed Mt. Tsurugi-like projection does not exist at all.

[0020] The mean distance between a \*\*\*\* and a \*\*\*\*\* detailed projection is 0.3-11.3 micrometers, and the die length of the detailed Mt. Tsurugi projection of the above forms about 0.3-1.5 micrometers of detailed projections of the shape of  $2.6 \times 10^{13}$  two to  $1.8 \times 10^{10}$  [/m ] per unit area/Mt. Tsurugi of  $\text{m}^2$ .

[0021] Control of the detailed projection which constitutes the abundance of three  $\text{CF}$  of a surface layer or three  $\text{SiF}(\text{s})$  and surface irregularity can be set to some extent as arbitration by choosing ion-implantation processing conditions. These are explained in full detail by the term of the surface treatment approach of a fluororesin that the 2nd purpose of this invention can be attained.

[0022] The 2nd purpose of this invention is attained by the surface treatment approach of the fluororesin characterized by injecting the ion of high energy 50kV or less into a fluororesin front face with the acceleration voltage of 2kV or more, and reforming a front face.

[0023] Ar, Ne, helium, F, or N of the ion to pour in is desirable, and the injection rate is made per [  $1 \times 10^{13}$  ] unit area - into about two  $1 \times 10^{16}$  ions/cm. Control of an ion injection rate can be easily performed by controlling the ion current at the time of generating the plasma by the discharge in gases and ionizing, and the impregnation time amount to a sample.

[0024] The 3rd purpose of this invention is attained by the surface treatment equipment characterized by constituting from the high-voltage ion source which generates an ion beam, a vacuum processing tub which stands in a row in it, a sample conveyance means which can supply a fluororesin sheet by continuation supply or batch processing in a vacuum processing tub, and an exhaust air means to exhaust a vacuum processing tub at least.

[0025] As the high-voltage ion source, what is generally used with plasma treatment equipment is usable, and what is depended on a monotonous-in parallel mold and the microwave ion source, especially a electron cyclotron resonance is desirable.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, according to a drawing, it explains concretely. The ion implantation equipment which gives a water-repellent finish using PTFE (polytetrafluoroethylene) of the 1st example which is this invention object to drawing 10 To drawing 1 , the surface analysis result a reforming front and after reforming for the molecular structure mimetic diagram of the Plastic solid surface given a water-repellent finish to drawing 2 and drawing 3 The mimetic diagram which measured the surface roughness measurement result a reforming front and after reforming to drawing 4 and drawing 5 , and measured the water contact angle on the front face of resin a reforming front and after reforming for the scanning electron microscope surface

photograph a reforming front and after reforming to drawing 6 and drawing 7 is shown in drawing 8 and drawing 9. Measurement results, such as a gestalt of an ingredient analysis result table side before and after reforming is carried out by the 1st example, are shown in Table 1.

[0027] The measurement result of the water contact angle based on the difference between impregnation ion and a material ingredient for the measurement result of the water contact angle on the front face of PTFE which acceleration voltage and an injection rate were changed and reformed them as impregnation conditions as the 2nd example is shown in Table 2 again at drawing 12 and drawing 13.

[0028] The <1st example> The sample used in the 1st example is polytetrafluoroethylene (PTFE), and the principal chain is  $-\text{CF}_2-$ . The block diagram of an injector used in this example is explained using drawing 10. an injector -- the whole -- a configuration -- the ion source -- 11 -- processing -- a room -- six -- a sample -- receipts and payments -- carrying out -- a low vacuum -- two -- a \*\* -- a chamber -- eight -- eight -- ' -- from -- changing -- a thing -- it is. The microwave ion source was used as the ion source 11.

[0029] The fluororesin film 1 used as a sample is carried in to a chamber 8 from the sample roll supply door 4 in the condition of having been wound around the roll 2, and vacuum suction of the chamber 8 is carried out from exhaust air system 18a connected to the non-illustrated exhaust air pump. The degree of vacuum of this chamber is the low vacuum of 10-2torr extent, from this chamber 8, spaces the vacuum seal section 5 to the impregnation processing room 6, and is supplied to it. this fluororesin film 1 -- another vacuum seal 5' -- minding -- chamber 8' -- it is contained with the inner rolling-up roll 10. chamber 8' -- vacuum suction also of the inside is carried out to 10-2torr extent from exhaust air system 18b connected to the non-illustrated exhaust air pump.

[0030] The impregnation processing room 6 has discharged air from the vacuum suction piping 15 so that it may become the vacuum of degree of vacuum 10-5torr extent. If it becomes a predetermined vacuum, impregnation ion will be supplied as gas from the gas supply opening 14 for impregnation ion. In the case of this example, it is made into an injection rate for the acceleration voltage of 30kV, and processing-time 60 seconds using argon gas, and it is  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>.

[0031] That is, like illustration, by the ion source 11, microwave discharge generates the plasma 11 of an argon, predetermined energy accelerates and the ion implantation of the argon ion in the plasma is carried out to the surface of the sample film 1 by acceleration voltage.

[0032] Although the processing time is decided by the width of face of an ion beam 13, and passing speed of a sample, it will describe as time amount irradiated by one point of a film 1. After processing of all supply films is completed, low-vacuum chamber 8' is purged with nitrogen gas by introducing nitrogen gas from non-illustrated gas supply opening, and the rolling-up roll 10 is rolled round and taken out from the roll ejection door 9. In addition, although purged with nitrogen gas from the economic reason here, improvement is found by the treatment effect, and those who used impregnation ion and gas (here argon) of the same kind become easy [ the handling of gas ] and are desirable.

[0033] In drawing 10, in G1, the drawer electrode of ion and G2 show an accelerating electrode, and G3 shows the control electrode. Although acceleration voltage was impressed between G1 and G2 and ion was accelerated in 2-50kV in this invention, it considered as the acceleration voltage of 30kV in this example. Moreover, although the degree of vacuum of the processing room 6 at the time of an ion implantation was made into the range of 10-4 - 10-6torr, it was set to 10-5torr in this example.

[0034] Although the low-vacuum chamber 8 and 8' constitute the independent chamber divided by the septum, respectively, it is not necessary to make them not necessarily able to become independent, and they can also be used as one common chamber. The degree of vacuums under processing are 10-1 - 10-4torr extent, and were set to 10-2torr in this example.

[0035] It verified by the following approaches what reforming of the surface state of the fluororesin film 1 processed in the above-mentioned procedure was carried out. First, the Measuring condition measured ingredient analysis using X-ray photoelectron spectroscopy XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), having made the aluminum-Kalpha monochrome X line



source into the beam diameter of 1mm, and irradiating a neutralization flat gun. A measurement result is shown in the spectrum curvilinear Fig. of drawing 2 and drawing 3. The axis of abscissa shows the binding energy (BE value: eV) resulting from the molecular structure, and the axis of ordinate shows the detection counted value (cps: relative value) of the energy.

[0036] It has roughly separated into two peaks, and drawing 2 is the spectrum curvilinear Fig. of an unsettled sample, and a right low energy side peak is [ a peak is carbon of CF<sub>2</sub> resulting from {-(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>) n-} of PTFE a left high energy side (287.9eV), and ] carbon of CH<sub>x</sub> resulting from the residue made at the time of the organic contaminant which adheres into atmospheric air, or production of PTFE. In this measurement, when the abundance ratio of the fluorine occupied on the whole surface was also measured, the result was 56.1%. The carbon abundance ratio of CF<sub>2</sub> structure where the theoretical value of this value originates in {-(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>) n-} is 28.15%, and, on the other hand, the abundance ratio of a fluorine becomes 28.15x2=56.3%. The actual measurement was carrying out non-\*\*\*\* coincidence at this theoretical value.

[0037] On the other hand, drawing 3 shows the spectrum curvilinear Fig. of the sample which carried out ion-implantation processing, and has become one peak (broken-line display) which takes sides right and left, and the peak BE value (287.9eV) of Maine is carbon of CF<sub>2</sub> resulting from {-(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>) n-}. When the waveform separation of this peak were carried out and it was analyzed, it turned out that another peak A is in a high energy side (289.5eV of left-hand side) as displayed as the continuous line, and it became clear that this was CF<sub>3</sub>. In addition, the peak B of Maine (287.9eV) is CF<sub>2</sub>.

[0038] Moreover, it is separable into three peaks C, D, and E so that it may drag on also to a low energy side. Anyway, from an unsettled front face, these peaks A, C, D, and E are peaks which are not detected, and are generated at the time of Ar ion implantation. The point which should be noted here is not detected after the carbon of CH<sub>x</sub> detected in respect of being unsettled processing. This shows the result by which reforming was carried out to the field where the pollutant in atmospheric air cannot adhere easily, either, when the front face was defecated by the ion implantation and the front face became water repellence.

[0039] It was 5.79% when the carbon content of CF<sub>3</sub> newly generated by the ion implantation was guessed from the value which carried out the curve fit. If the abundance ratio of the fluorine corresponding to this is calculated (21.01x2), it will become +(5.79x2) =59.39% from each structure expression. That is, about 60% of the fluorine which exists in a front face is the fluorine of CF<sub>3</sub>, and the remainder will call it the fluorine of CF<sub>2</sub>.

[0040] As mentioned above, it became clear that the chain of PTFE went out and three small CF of surface energy generated by Ar ion-implantation processing to a PTFE side, and it found out that grant of the water-repellent function by this was made. this mimetic diagram is shown in drawing 1 -- as -- some chains near the end or surface of -CF<sub>2</sub>- going out -CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> or -CF<sub>2</sub>-C-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> -- it is because an end group generates.

[0041] Next, the result of having photoed change of the surface type voice of the PTFE side by ion-implantation processing with the scanning electron microscope (SEM) is shown in drawing 4 and drawing 5. Since drawing 4 is what showed the condition used as the example of a comparison of being unsettled (before reforming) and an initial state is a front face [ having made into the shape of film that by which injection molding was carried out by machine grinding ], a flat and random impression is extent which exists sparsely. if the ion implantation of this is carried out, as shown in drawing 5, a detailed projection will form in a front face -- having -- \*\*\*\* -- and the field whole -- and it turns out that reforming is carried out to homogeneity. It turns out that the projection spacing is about 1 micrometer.

[0042] In order to clarify the geometry of the depth direction of this projection, the surface profile was measured in one-side 50-micrometer field with the atomic force microscope (AFM). The measurement result and analysis result of a non-poured in field and the field which carried out the ion implantation are shown in drawing 6 (before processing), and drawing 7 (after processing). The abundance ratio corresponding to the depth for the depth is shown on the axis of abscissa at percent at the axis of ordinate. That is, the depth was divided and displayed on the crest and trough side to the concavo-convex center line.

[0043] In addition, the used atomic force microscope is nano by TOYO Corp. It is scopelll. The

description result of center line average-of-roughness-height Ra which measured the granularity profile, maximum side granularity Rmax, average spacing of a projecting point, and the configuration near a projection tip is shown in Table 1. By reforming of an ion implantation, from 0.09 micrometers of the first stage (before processing), 0.23 micrometers, Ra became coarse and was large [ maximum side granularity Rmax / 2.02 micrometers ] from 0.92 micrometers (before processing).

[0044] Thus, while the part of a trough is made by reforming, it turns out that the considerable then summit section sharp in time is formed in a crest. Like the photograph which showed especially the configuration at that time to drawing 5, near the summit had become the shape of a detailed needle, the die length was 0.3 micrometers or more, and was locally set to 1.5 micrometers by the long thing, and it was about 0.4 micrometers on the average. The average of spacing which this needlelike projection formed of an ion implantation adjoins was 1.1 micrometers. The number of the detailed projections in this case was an average of  $2 \times 10^{12}$  pieces/m<sup>2</sup>. Thus, the concave convex in which reforming was carried out by the ion implantation is presenting the shape of Mt. Tsurugi by detailed projection.

[0045] The contact angle over the water on the front face of PTFE reformed with Ar ion as mentioned above was measured. A result is typically shown in drawing 8 (before processing), and drawing 9 (after processing). As shown in drawing 8, the contact angle over the water in a non-poured in front face is 103 degrees, and although hydrophobicity is shown, it cannot be said that it has sufficient water-repellent function. To it, as for the front face reformed by the ion implantation, the water contact angle became 170 degrees, and it became clear that remarkable water-repellent effectiveness appeared.

[0046] The result which receives the above conditions which carried out this time ion implantation, the shape of the analysis result which constitutes the surface at that time, and surface type, and water is summarized in Table 1, and it has described in it.

[0047]

[Table 1]

		未 注 入	イオン注入処理
表面処理		—	注入イオン:Ar 加速電圧:30kV 注入時間:60秒 注入量: $2 \times 10^{14}$ ions/cm <sup>2</sup>
組成分析 (内は結合を構成している分子構造)		C(CF <sub>2</sub> ): 28.2% C(CF <sub>3</sub> ): 0 % F(CF <sub>3</sub> )/F(CF <sub>2</sub> )=0 %	C(CF <sub>2</sub> ): 21.0 % C(CF <sub>3</sub> ): 5.8 % F(CF <sub>3</sub> )/F(CF <sub>2</sub> )=59.1 %
表面 形態	粗さ Ra Rmax	0.09 μm 0.92 μm	0.23 μm 2.02 μm
	突起	なし	平均突起高さ: 0.4 μm 平均突起間隔: 1.1 μm 頂点の面密度: $1.2 \times 10^{-12}$ /m <sup>2</sup>
水の接触角		103 °	170 °

[0048] As mentioned above, according to the 1st example, it is effective in a water-repellent, very high function being realizable by performing surface treatment according a PTFE front face to argon impregnation. Furthermore, since CHx is not detected, the effectiveness of being hard to adhere not only to wettability but to various kinds of pollutants is shown in the front face which carried out impregnation processing. Although surface activity-ization which used Na as surface treatment of PTFE conventionally was used as still more nearly another effectiveness, if ion-implantation processing of this invention is used, since many detailed projections can be formed, processing is possible for the very short time amount of effectiveness [ of increasing real surface area by leaps and bounds ], or processing-time 60 seconds, and mass-production

nature can call it a high approach.

[0049] Next, about the effect of the formation of a form status change produced at the time of an ion implantation, impregnation conditions were changed and were examined. The atomic number  $N_d$  by the side of the solid-state displaced when one ion generally collides with a solid-state is shown by the following formulas (4). [(G. 1 H.Kinchin et al:Rep.Prog.Phys.18 and 1955) 0050]

[Equation 4]  $N_d = 0.42 E/E_d$  -- (4)

$E_d$  corresponds to the displacement energy decided with a solid-state atom, and  $E$  is the acceleration voltage at the time of impregnation processing. That is, it is clear the amount's in which irregularity is formed to depend as continuous volume to acceleration voltage. If impregnation time amount is lengthened with a natural thing, since an injection rate is also proportional to it, it will be guessed that deformation is also proportional.

[0051] Then, when changing acceleration voltage among ion notes entry conditions using the quality of the material of the above-mentioned PTFE, the result of having evaluated the water repellence at the time of changing the ion injection rate decided by the beam current and impregnation time amount by the water contact angle is shown in drawing 12 and drawing 13, respectively.

[0052] As shown in drawing 12, it was made to change with 1, 2, and 30 or 50,100kV as acceleration voltage focusing on impregnation conditions, and the injection rate was changed by the unit 10 times from  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> to  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> by adjustment of the processing time, and it processed. Consequently, although acceleration voltage shows the water repellence to which the effectiveness of impregnation is not visible to and a contact angle exceeds 130 degrees from 2kV or more by 1kV or less, if 30kV is exceeded, a contact angle will begin to decrease conversely. this -- impregnation ion --  $mv^{2/2}$  (however,  $m$  mass of ion and  $v$  rate) -- although it has kinetic energy, if it stops in a solid-state, the kinetic energy will be changed into potential energy, and will bring about a temperature rise as a result. Therefore, since melting would begin from a fluororesin front face if it becomes 320 degrees C or more which is the melting point of PTFE resin, the projection tip became blunt and turned out that irregularity decreased. Therefore, the field decided by melting will exist in drawing right-hand side.

[0053] The same thing can be said also about the injection rate shown in drawing 13. Even if water-repellent effectiveness of the injection rate was small and there were at least, it turned out that a projection decreases by melting, and water-repellent effectiveness becomes small and it carries out. [ too many ] As acceleration voltage, the field 50kV or less was more desirable than these results at 2kV or more, and it became clear that it was the field where that an injection rate is the range per [  $1 \times 10^{13}$  ] unit area - of  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> can exceed 130 degrees of water contact angles.

[0054] The <2nd example> As example another next, with the 1st example, impregnation conditions poured in Ar, Ne, helium, F, and N ion as ingredients other than PTFE (polytetrafluoroethylene) to PFA (tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer), FEP (tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer), and ETFE (tetrafluoroethylene copolymer), and carried out the trial which measures a water contact angle. A result is shown in Table 2. As for the rise of a contact angle, all were observed although the result of the more than which poured Ar into PTFE was not seen. It turned out that effectiveness is in Ar subsequently to the order of helium and Ne, and improvement in the water-repellent engine performance can be aimed at in order of ETFE and PFA as the quality of the material.

[0055]

[Table 2]

注入イオン種 材料種	Ar	Ne	He	F	N
PTFE	170	152	146	139	135
PFA	153	156	146	149	141
FEP	140	132	139	142	131
ETFE	160	142	148	159	132

[0056] According to these examples, although various fluororesins were used also in the fluororesin on functions, such as thermal resistance, oilproof, workability, thermoplasticity, light transmission nature, chemical resistance, a dielectric, and \*\*, it was checked that there is water-repellent effectiveness which exceeds 130 degrees of contact angles also to which [ these ] resin. Moreover, there are an impregnation element and effectiveness that low cost and mass-production nature also become possible since it can supply from the above-mentioned gas.

[0057] Here, although the example of PTFE, PFA, FEP, and ETFE was shown as an example Although it is fluorocarbon resin with which each of these has  $-CF_2-$  in a principal chain, and an end group consists of  $-CF_3$  It consists of silicon instead of carbon, and has  $-SiF_2-$  in a principal chain, and an end group - Fluoro silicone resin which consists of  $SiF_3$ , Also in fluororesins which furthermore permuted some fluorine atoms of these fluorocarbon resin and fluoro silicone resin by the hydrogen atom, such as hydro fluorocarbon resin and hydro fluoro silicone resin The front face which irradiates or pours in the ion of high energy 50kV or less with the acceleration voltage of 2kV or more and which forms detailed irregularity and, as a result, has a water-repellent, very high function by [ so-called ] carrying out ion-implantation processing can be formed.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The molecular structure mimetic diagram of the surface section in the fluoro-resin Plastic solid used as the example of this invention.

[Drawing 2] The spectrum curvilinear Fig. which analyzed the fluoro-resin front face before ion-implantation processing by XPS.

[Drawing 3] The spectrum curvilinear Fig. which analyzed the fluoro-resin front face after ion-implantation processing by XPS.

[Drawing 4] The surface photograph which photoed the fluoro-resin front face before ion-implantation processing with the scanning electron microscope.

[Drawing 5] The surface photograph which photoed the fluoro-resin front face after ion-implantation processing with the scanning electron microscope.

[Drawing 6] The graph which measured the fluoro-resin front face before ion-implantation processing with the atomic force microscope, and analyzed distribution of the surface roughness.

[Drawing 7] The graph which measured the fluoro-resin front face after ion-implantation processing with the atomic force microscope, and analyzed distribution of the surface roughness.

[Drawing 8] The mimetic diagram showing the result of having trickled waterdrop into the fluoro-resin front face before ion-implantation processing, and having measured the contact angle.

[Drawing 9] The mimetic diagram showing the result of having trickled waterdrop into the fluoro-resin front face after ion-implantation processing, and having measured the contact angle.

[Drawing 10] The block diagram of the equipment which carries out ion-implantation processing to a fluoro-resin.

[Drawing 11] The mimetic diagram showing the relation of the contact angle of a liquid and surface energy which touch a solid-state front face.

[Drawing 12] The property Fig. having shown the relation between the impregnation acceleration voltage (1kV - 100kV) of an argon, and a water contact angle.

[Drawing 13] The property Fig. having shown the relation between an ion injection rate and a water contact angle.

## [Description of Notations]

- 1 -- Fluoro-resin film,
- 2 -- Roll,
- 3 -- Low-vacuum chamber,
- 4 -- Sample roll supply door,
- 5' 5' -- Vacuum seal section
- 6 -- Processing room,
- 7 -- Processing room door,
- 8 8' -- Low-vacuum chamber,
- 9 -- Rolling-up roll ejection door,
- 10 -- Rolling-up roll,

- 11 -- Processing room,
- 12 -- Plasma,
- 13 -- Ion beam,
- 14 -- Gas supply opening for impregnation ion,
- 15 -- Vacuum suction piping,
- 16 -- High voltage power supply,
- 17 -- The direction of vacuum suction,
- 18a, 18b -- Exhaust air system of a low-vacuum chamber,
- G1 -- Drawer electrode,
- G2 -- Accelerating electrode,
- G3 -- Control electrode.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-17091

(P2000-17091A)

(43)公開日 平成12年1月18日(2000.1.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークシート(参考)
C 0 8 J 7/00	3 0 2	C 0 8 J 7/00	3 0 2 4 F 0 7 1
			Z 4 F 0 7 3
5/00	C E W	5/00	C E W 4 F 0 7 4
9/224		9/224	

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-196503

(22)出願日 平成10年6月29日(1998.6.29)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 井上 陽一

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日

立製作所機械研究所内

(72)発明者 吉村 保廣

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日

立製作所機械研究所内

(74)代理人 100061893

弁理士 高橋 明夫 (外1名)

最終頁に続く

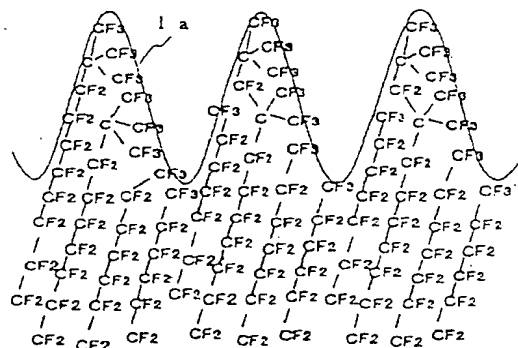
(54)【発明の名称】 表面改質層を有するフッ素樹脂成形体、フッ素樹脂の表面処理方法、及び処理装置

(57)【要約】

【課題】高い撥水機能／撥油機能を有するフッ素樹脂成形体、それを実現する表面処理方法および処理装置を提供すること。

【解決手段】フッ素樹脂表面に、加速電圧2kV～50kVの高エネルギーのイオンを注入して表面層の改質を行う。これによってフッ素樹脂表面層部に微細な凹凸形状を形成すると共に、低表面エネルギーの物質を生成する。

【効果】水等の液体に対する撥水機能あるいは撥油機能を向上できる。



1 a...フッ素樹脂フィルムの微細凹凸表面

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】イオン注入処理により表面層のフッ素原子の含有量が内層よりも多く存在せしめ、かつ、面粗さを表示する中心線平均粗さ $R_a$ が $0.2 \sim 3 \mu m$ の凹凸面を有すると共に、前記凹凸面には、単位面積当たり $2.6 \times 10^{13}$ 個/ $m^2 \sim 1.8 \times 10^{10}$ 個/ $m^2$ の剣山状の微細突起を有していることを特徴とするフッ素樹脂成形体。

【請求項2】微細突起の隣り合う平均距離が $0.3 \sim 11.3 \mu m$ であることを特徴とする請求項1記載のフッ素樹脂成形体。

【請求項3】フッ素樹脂が、フルオロカーボン樹脂、もしくはフルオロシリコン樹脂で構成されたとき、 $CF_3$ 基、もしくは $SiF_3$ 基が表層全体の $5 \sim 50\%$ 存在することを特徴とする請求項1もしくは2記載のフッ素樹脂成形体。

【請求項4】フッ素樹脂は、主鎖に $-CF_2-$ を有し、末端基が $-CF_3$ からなるフルオロカーボン樹脂、もしくは主鎖に $-SiF_2-$ を有し、末端基が $-SiF_3$ からなるフルオロシリコン樹脂、さらにはこれらフルオロカーボン樹脂及びフルオロシリコン樹脂のフッ素原子の一部を水素原子で置換したハイドロフルオロカーボン樹脂もしくはハイドロフルオロシリコン樹脂からなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一つに記載のフッ素樹脂成形体。

【請求項5】フルオロカーボン樹脂は、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、PFA(テトラフルオロエチレンパーフルオアルキルビニルエーテル共重合体)、FEP(テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体)、もしくはETFE(テトラフルオロエチレン共重合体)のいずれか1種からなることを特徴とする請求項4記載のフッ素樹脂成形体。

【請求項6】フッ素樹脂表面に加速電圧 $2 kV$ 以上で $50 kV$ 以下の高エネルギーのイオンを注入して表面を改質することを特徴とするフッ素樹脂の表面処理方法。

【請求項7】フッ素樹脂は、主鎖に $-CF_2-$ を有し、末端基が $-CF_3$ からなるフルオロカーボン樹脂、もしくは主鎖に $-SiF_2-$ を有し、末端基が $-SiF_3$ からなるフルオロシリコン樹脂、さらにはこれらフルオロカーボン樹脂及びフルオロシリコン樹脂のフッ素原子の一部を水素原子で置換したハイドロフルオロカーボン樹脂もしくはハイドロフルオロシリコン樹脂からなることを特徴とする請求項6記載のフッ素樹脂の表面処理方法。

【請求項8】フルオロカーボン樹脂は、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、PFA(テトラフルオロエチレンパーフルオアルキルビニルエーテル共重合体)、FEP(テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体)、もしくはETFE(テトラフルオロエチレン共重合体)のいずれか1種からなることを

特徴とする請求項6もしくは7記載のフッ素樹脂の表面処理方法。

【請求項9】注入するイオンは $Ar$ 、 $Ne$ 、 $He$ 、 $F$ 、 $N$ のいずれかであり、その注入量は単位面積当たり $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16}$ ions/ $cm^2$ の範囲であることを特徴とする請求項6乃至8のいずれか一つに記載のフッ素樹脂の表面処理方法。

【請求項10】フッ素樹脂表面に加速電圧 $2 kV$ 以上で $50 kV$ 以下の高エネルギーのイオンを注入して表面を改質するに際し、イオン注入処理はプラズマが存在する所定の減圧下で行い、処理後はイオン注入時に供給した同種のガスでバージすることを特徴とする請求項6記載のフッ素樹脂の表面処理方法。

【請求項11】イオンビームを発生する高電圧イオン源と、それに連なる真空処理槽と、真空処理槽内に連続供給、もしくはパッチ処理によりフッ素樹脂シートを供給できる試料搬送手段と、少なくとも真空処理槽を排気する排気手段とで構成したことを特徴とする請求項6乃至10のいずれか一つに記載のフッ素樹脂の表面処理方法を実現するための表面処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面改質層を有するフッ素樹脂成形体、フッ素樹脂の表面処理方法、及び処理装置に係り、特にフッ素樹脂成形体の表面を改質して撥水あるいは撥油機能を向上させる処理方法及びこれによって得られる改質フッ素樹脂成形体及びその処理装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に代表されるフッ素樹脂は、耐水性、耐薬品性、異物の低付着性等の性質を持つが、最近ではそれら物質に初めから水、薬品、コンタミが付着しないように表面の撥水性を向上する機能を付与することが重要な課題となってきた。

【0003】樹脂の改質技術としては、従来から熱風処理、火炎処理、コロナ放電処理、紫外線照射、あるいはクロム酸、金属ナトリウムを用いた改質方法が知られているが十分な特性は得られていなかった。樹脂の改質という観点からは、ドライプロセスであるイオン注入法による改質法の提案もあった。例えば特開平6-179218号公報によれば、樹脂表面に $N^+$ イオンを注入し樹脂封止用の金型の表面エネルギーを下げ、擬似PTFE層を形成させ離形性を向上させる技術が開示されている。

【0004】微量でも不純物が存在すると液内に溶け込んで支障が生じる半導体関連で使用する液体流路や、医療関係で使用する試験液が接触する面は、可能な限り撥水性にしておき、液が止絶えても残留液滴が残らないようにすることが望まれる。あるいは、薬品など酸、アルカリなどの液を用いる場合には残留水によりその表面が



るいは周囲に悪影響を及ぼしてしまう危険性があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記例の場合、通常、フッ素樹脂のように樹脂の中では比較的表面エネルギーが低く撥水性の富む材料が使用される。それでも水に対する接触角は高々  $90^\circ \sim 110^\circ$  であり、十分とは言えなかった。PTFE 層は基本的に主鎖が  $\text{CF}_2$  であり、あるいは前述の擬似 PTFE 層を形成したとしても接触角は  $130^\circ$  以内であり、十分な撥水性の改善は望めなかった。

【0006】したがって、本発明の目的とするところは、上記従来技術の問題点を解消することであり、第1の目的は、フッ素樹脂の特性を生かしつつ撥水機能をさらに向上させることをことを目指すもので、水に対する接触角が  $130^\circ$  を容易に超える改良された表面改質層を有するフッ素樹脂成形体を、第2の目的は、このような表面改質層を得るためのフッ素樹脂の表面処理方法を、そして第3の目的は、このような表面処理方法を容易に実施できる処理装置を、それぞれ提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に関わるフッ素樹脂成形体の表面処理方法は、高エネルギーのイオンを試料表面に注入することによってなされるものであり、その時の物理的衝突により微細な突起形状を形成するとともに、さらに高エネルギーの衝突時に高分子を切断と結合を

$$\sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cdot \cos \theta = \sigma_{sv} \quad \dots (1)$$

の関係がある。但し、 $\sigma_{sl}$  は固体と液体間の、 $\sigma_{lv}$  は液体と気体間の、 $\sigma_{sv}$  は固体と気体間の表面張力であり、 $\theta$  は液体の接触角である。この式は、通常ヤングの式と呼ばれる釣り合いの基本式である。図には  $\theta$  が  $90^\circ$  より大きい場合を示している。式(1)は  $\theta$  が  $90^\circ$

$$\cos \theta = (\sigma_{sv} - \sigma_{sl}) / \sigma_{lv} \quad \dots (2)$$

式(2)より、液体が決まっていれば分母は一定なので、分数の分子項である  $(\sigma_{sv} - \sigma_{sl})$  を負にして小さくすることが撥水性を向上するに当たって重要である。

【0013】一般に、気体より固体の方が液体に対する表面張力のはるかに大きいから、 $\sigma_{sv}$  自体を小さくすることが表面にとって重要なことになる。この表面エネルギーの比較的小さいものとしてはフッ素系樹脂があり、PTFE の基本分子構造である  $\text{CF}_2$  では  $18 \text{ dyne/cm}$  となっており、ガラスや金属などと比べると小さい値である。

【0014】しかし、さらに表面エネルギーの小さい物質としては、僅か  $6 \text{ dyne/cm}$  しかない  $\text{CF}_3$  基があり、もしこのフッ素樹脂の表面の一部でもこの末端基を形成できれば、撥水性が大きく向上すると考えた。

【0015】さらに、濡れ性に関する第2の効果として粗さの効果がある。一般に、同じ表面エネルギーでも、表

生成し非常に低エネルギーの表面を形成するものである。

【0008】なお、本発明が処理対象とするフッ素樹脂は、主として例えば PTFE (ポリテトラフルオロエチレン)、PFA (テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、FEP (テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体)、ETFE (テトラフルオロエチレン共重合体) のように主鎖に  $-\text{CF}_2-$  を有し、末端基が  $-\text{CF}_3$  からなるフルオロカーボン樹脂、もしくは主鎖に  $-\text{SiF}_2-$  を有し、末端基が  $-\text{SiF}_3$  からなるフルオロシリコン樹脂、さらにはこれらフルオロカーボン樹脂及びフルオロシリコン樹脂のフッ素原子の一部を水素原子で置換したハイドロフルオロカーボン樹脂、ハイドロフルオロシリコン樹脂などが挙げられる。

【0009】水の濡れ性を改善する手法は基本的に2つの手法が考えられる。その第1は、表面エネルギーを低減させること及び、第2にその表面に適度な粗さを導入することである。

【0010】まず、第1に表面エネルギーについて述べる。図11に物質表面における濡れ性を説明する模式図を示す。固体表面(s)が液(l)と気体(v)と接している境界部を考える。この時の表面張力は、次式(1)に示す関係がある。

【0011】

【数1】

以下の場合にも成立するものである。この式を変形すると、式(2)のようになる。

【0012】

【数2】

面に凹凸があると接触角自体変化することが報告されている。平滑面上での接触角  $\theta$  と、表面に粗さを設けた面上での接触角  $\theta'$  とは、次なる関係式(3)があり、通常 Wenzel の式と呼ばれている。

【0016】

$$\cos \theta' = r \cdot \cos \theta \quad \dots (3)$$

但し、 $r$  は粗度係数というものであり、具体的には粗さを持つ表表面積と平滑な表面積との比である。この式から  $\theta$  が  $90^\circ$  より大きい場合は、粗くすることによりさらに濡れにくくなり、撥水性を示すことになる。したがって、粗さを適正に導入することも重要な技術となる。

【0017】以上、第1の効果、第2の効果を検討した表面処理が重要なことが分かる。そこで、基本構造が  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  からなる PTFE などのフッ素樹脂に特定の高エネルギーの運動量を持つイオンを照射もしくは注入して、その際に発生する熱により結合を分解、再構成する手法について試みた結果、表面の一部に  $-\text{CF}_3$  基

が形成できることを初めて見出し、かつその表面には微細な突起を持つ粗面を形成できることを見出した。この手法により、極めて高い撥水膜に改質できることが分かった。

【0018】すなわち、本発明は以上のような知見に基づいてなされたものであり、上記第1の目的は、イオン注入処理により表面層のフッ素原子の含有量が内層よりも多く存在せしめ、かつ、面粗さを表示する中心線平均粗さ  $R_a$  が  $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$  の凹凸面を有すると共に、前記凹凸面には単位面積当たり  $2.6 \times 10^{13}$  個/ $\text{m}^2 \sim 1.8 \times 10^{10}$  個/ $\text{m}^2$  の剣山状の微細突起を有していることを特徴とするフッ素樹脂成形体によって、達成される。

【0019】そして好ましくは、フッ素樹脂をフルオロカーボン樹脂、もしくはフルオロシリコン樹脂で構成したとき、 $\text{CF}_3$ 基、もしくは  $\text{SiF}_3$ 基が表面全体の4%以上、より好ましくは5~50%存在するように構成することである。多ければ多いほど撥水性は改善されるが50%を超えると材質が脆くなる、経時的に安定性を欠くなどの問題が生じる。したがって、実用的には4~50%程度とすることが望ましい。なお、イオン注入処理をしない場合の樹脂表面では、高々1%程度であり、また、剣山状の微細突起は全く存在しない。

【0020】上記剣山状の微細突起の長さは、 $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$  程度あり、隣合う微細突起間の平均距離は  $0.3 \sim 11.3 \mu\text{m}$  であり、単位面積当たり  $2.6 \times 10^{13}$  個/ $\text{m}^2 \sim 1.8 \times 10^{10}$  個/ $\text{m}^2$  の剣山状の微細突起を形成している。

【0021】表面層の  $\text{CF}_3$ 基、もしくは  $\text{SiF}_3$ 基の存在量及び表面の凹凸を構成する微細突起の制御は、イオン注入処理条件を選択することによりある程度任意に設定することができる。これらについては本発明の第2の目的を達成することのできるフッ素樹脂の表面処理方法の項で詳述する。

【0022】本発明の第2の目的は、フッ素樹脂表面に加速電圧2kV以上で50kV以下の高エネルギーのイオンを注入して表面を改質することを特徴とするフッ素樹脂の表面処理方法によって、達成される。

【0023】注入するイオンは  $\text{Ar}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{N}$  のいずれかが望ましく、その注入量は単位面積当たり  $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$  程度とする。イオン注入量の制御は、ガス放電によりプラズマを発生させイオン化する際のイオン電流と試料への注入時間とを制御することにより容易にできる。

【0024】本発明の第3の目的は、イオンビームを発生する高電圧イオン源と、それに連なる真空処理槽と、真空処理槽内に連続供給、もしくはバッチ処理によりフッ素樹脂シートを供給できる試料搬送手段と、少なくとも真空処理槽を排気する排気手段とで構成したことを特徴とする表面処理装置によって、達成される。

【0025】高電圧イオン源としては、一般にプラズマ処理装置で使用されているものが使用可能であり、並行平板型及びマイクロ波イオン源、特に電子サイクロトロン共鳴によるものが好ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、図面にしたがって具体的に説明する。本発明対象である第1の実施例のPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を用いて撥水処理を行うイオン注入装置を図10に、撥水処理した成形体表層の分子構造模式図を図1に、改質前と改質後の表面分析結果を図2と図3に、改質前と改質後の走査電子顕微鏡表面写真を図4と図5に、改質前と改質後の表面粗さ測定結果を図6と図7に、改質前と改質後の樹脂表面での水接触角を測定した模式図を図8と図9に示す。第1の実施例によって改質される前後の材料分析結果表面の形態等の測定結果を表1に示す。

【0027】第2の実施例として、注入条件として加速電圧と注入量を変化させて改質したPTFE表面の水接触角の測定結果を図12と図13に、また、注入イオンと素材材料の違いに基づく水接触角の測定結果を表2に示す。

【0028】（第1の実施例）第1の実施例で用いた試料は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）であり、その主鎖は  $-\text{CF}_2-$  である。本実施例において用いる注入装置の構成図を図10を用いて説明する。注入装置の全体構成は、イオン源11と処理室6と試料の出し入れをする低真空の2つのチャンバー8、8'とから成るものである。イオン源11としてはマイクロ波イオン源を使用した。

【0029】試料となるフッ素樹脂フィルム1は、ロール2に巻かれた状態で試料ロール供給部4からチャンバー8に搬入され、チャンバー8は不図示の排気ポンプに接続された排気系18aから真空引きされる。このチャンバーの真空度は  $10^{-2}$  torr 程度の低真空であり、このチャンバー8から注入処理室6へ真空シール部5を透して供給される。このフッ素樹脂フィルム1は、もう1つの真空シール5'を介して、チャンバー8'内の巻取りロール10で収納される。チャンバー8'内も不図示の排気ポンプに接続された排気系18bから  $10^{-2}$  torr 程度に真空引きされる。

【0030】注入処理室6は、真空度  $10^{-5}$  torr 程度の真空になるように真空引き配管15から空気を排出している。所定の真空になると注入イオン用ガス供給口14から注入イオンをガスとして供給する。この実施例の場合は、アルゴンガスを用い、加速電圧30kV、処理時間60秒、注入量にして  $2 \times 10^{11}$  ions/ $\text{cm}^2$  である。

【0031】すなわち、図示のように、イオン源11では、マイクロ波放電によってアルゴンのプラズマ11を生成し、プラズマ中のアルゴンイオンは加速電圧によって所定のエネルギーに加速されて試料フィルム1の表層に

イオン注入される。

【0032】処理時間はイオンビーム13の幅と試料の移動速度で決まるものであるが、フィルム1の1点に照射される時間として記すことにする。供給フィルム全部の処理が終了すると、低真空チャンパー8は不図示のガス供給口から窒素ガスを導入することにより窒素ガスでパージされ、巻取りロール10は巻取りロール取り出し扉9から取り出される。なお、ここでは経済的理由から窒素ガスでパージしたが、注入イオンと同種のガス（ここではアルゴン）を使用した方が処理効果に向上がみられ、ガスの取り扱いも容易となり好ましい。

【0033】図10において、 $G_1$ はイオンの引出電極、 $G_2$ は加速電極、 $G_3$ は制御電極を示している。 $G_1$ と $G_2$ との間に加速電圧が印加され、本発明では2～50kVの範囲でイオンを加速するが、この例では30kVの加速電圧とした。また、イオン注入時の処理室6の真空度は、 $10^{-4}$ ～ $10^{-6}$ torrの範囲とするが、この例では $10^{-5}$ torrとした。

【0034】低真空チャンパー8、8'は、それぞれ隔壁によって仕切られた独立のチャンパーを構成しているが、必ずしも独立させる必要はなく一つの共通チャンパーとすることもできる。処理中の真空度は $10^{-4}$ ～ $10^{-6}$ torr程度であり、この例では $10^{-5}$ torrとした。

【0035】上記の手順で処理されたフッ素樹脂フィルム1の表面状態がどのように改質されたかの検証を以下の方法で行った。まず、材料分析は、X線電子分光法XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用い、測定条件は、Al-K $\alpha$ モノクロX線源をビーム径1mmにして中和フラットガンを照射しながら測定した。測定結果を図2、図3のスペクトル曲線図に示す。横軸は分子構造に起因した結合エネルギー(BE値：eV)を示しており、縦軸はそのエネルギーの検出カウント値(cps：相対値)を示している。

【0036】図2は、未処理試料のスペクトル曲線図で、2つのピークに大きく分離しており、左の高エネルギー側(287.5eV)ピークは、PTFEの $-(CF_2-CF_2)_n-$ に起因する $CF_2$ の炭素であり、右の低エネルギー側ピークは大気中において付着する有機のゴミ、あるいはPTFEの作製時にできる残さ等に起因するCHxの炭素である。この測定において、表層全体に占めるフッ素の存在比も測定したところ、結果は56.1%であった。この値の理論値は、 $-(CF_2-CF_2)_n-$ に起因する $CF_2$ 構造の炭素存在比は28.15%であり、一方フッ素の存在比は28.15×2=56.3%となる。この理論値に、実測値は非常に一致していた。

【0037】一方、図3は、イオン注入処理した試料のスペクトル曲線図を示すもので、左側に肩を持つ1つのピーク(破線表示)となっており、メインのピークBE値(287.9eV)は $-(CF_2-CF_2)_n-$ に起

因する $CF_2$ の炭素である。このピークを波形分離して解析すると、実線で表示しているように高エネルギー側(左側289.5eV)にもうひとつのピークAがあることが分かり、これは $CF_3$ であることが判明した。なお、メインのピークB(287.9eV)は $CF_2$ である。

【0038】また、低エネルギー側にも尾を引くように3つのピークC、D、Eに分離できる。いずれにしても、これらのピークA、C、D、Eは未処理の表面からは検出されないピークであり、Arイオン注入時に生成されたものである。ここで注目すべき点は、未処理の面で検出されていたCHxの炭素が処理後は検出されていないことである。これは、イオン注入によって表面が清浄化され、かつ表面が撥水性になったことにより、大気中の汚染物質も付着し難い面に改質された結果を示している。

【0039】イオン注入によって新しく生成された $CF_3$ の炭素量をカーブフィットした値から類推すると、5.79%であった。それぞれの構造式より、これに対応するフッ素の存在比を計算すると $(21.01 \times 2) + (5.79 \times 2) = 59.39\%$ となる。すなわち、表面に存在するフッ素のうち、約60%が $CF_3$ のフッ素であり、残りが $CF_2$ のフッ素ということになる。

【0040】以上より、PTFE面に対するArイオン注入処理によって、PTFEのチェーンが切れて表面エネルギーの小さい $CF_3$ 基が生成することが判明し、これによる撥水機能の付与がなされることを見出した。この模式図は図1に示すように、 $-CF_2-$ の末端あるいは表層に近いチェーンの一部が切れて、 $-CF_3$ 、 $-CF_2$ あるいは $-CF_2-C-$ ( $CF_3$ )なる末端基が生成することによる。

【0041】次に、イオン注入処理によるPTFE面の表面形態の変化を走査型電子顕微鏡(SEM)で撮影した結果を図4と図5に示す。図4は、比較例となる未処理(改質前)の状態を示したもので、初期状態は射出成形されたものを機械研削により膜状にしたままの表面であるので、平坦でランダムなくぼみがまばらに存在している程度である。これをイオン注入すると、図5に示すように表面には微細な突起が形成されており、かつ面全体にかつ均一に改質されていることがわかる。その突起間隔は約1 $\mu$ mとなっていることが分かる。

【0042】この突起の深さ方向の形状寸法を明らかにするため、原子間力顕微鏡(AFM)で一边50 $\mu$ m領域で表面プロファイルを測定した。未注入面とイオン注入した面の測定結果と解析結果を図6(処理前)と図7(処理後)に示す。縦軸には深さを、横軸にはその深さに対応する存在比をパーセントで示している。すなわち、深さは、凹凸の中心線に対して山側と谷側とに分けて表示した。

【0043】なお、使用した原子間力顕微鏡は(株)東

陽テクニカ製 nano scopell である。表1には、粗さプロファイル測定した中心線平均粗さ  $R_a$ 、最大面粗さ  $R_{max}$ 、突起点の平均間隔、突起先端付近の形状の特徴結果を示してある。イオン注入の改質によって  $R_a$  は初期(処理前)の  $0.09 \mu m$  から  $0.23 \mu m$  へと粗くなり、最大面粗さ  $R_{max}$  も  $0.92 \mu m$  (処理前) から  $2.02 \mu m$  へと大きくなっていった。

【0044】このように、改質により谷の部分ができると同時に、山に相当するところでは鋭い頂上部が形成されることが分かる。特に、その時の形状は図5に示した写真のように、頂上付近は微細な針状になっており、その長さは  $0.3 \mu m$  以上であり局部的に長いものでは  $1.5 \mu m$  となっており、平均では約  $0.4 \mu m$  であった。イオン注入によって形成されるこの針状突起の隣り合う間隔の平均値は、 $1.1 \mu m$  であった。この場合の微細突起の数は平均  $2 \times 10^{12}$  個/ $m^2$  であった。この

ように、イオン注入によって改質された凹凸面は、微細突起によって剣山状を呈している。

【0045】以上のように Ar イオンで改質した PTFE 表面の水に対する接触角を測定した。結果を模式的に図8(処理前)と図9(処理後)に示す。図8に示したように未注入の表面での水に対する接触角は  $103^\circ$  であり、疎水性は示すものの十分な撥水機能を有するとは言えない。それに対し、イオン注入で改質した表面は水接触角が  $170^\circ$  になり、顕著な撥水効果が発現することが判明した。

【0046】表1には、以上の今回イオン注入した条件と、その時の表層を構成する分析結果、表面形状、及び水に対する結果をまとめて記してある。

【0047】

【表1】

		未 注 入	イオン注入処理
表面処理		—	注入イオン: Ar 加速電圧: 30kV 注入時間: 60秒 注入量: $2 \times 10^{14}$ ions/ $cm^2$
組成分析 (XPSによる元素分析 している分子構造)		C( $CF_2$ ): 28.2% C( $CF_3$ ): 0 % F( $CF_3$ )/F( $CF_2$ ): 0 %	C( $CF_2$ ): 21.0 % C( $CF_3$ ): 5.8 % F( $CF_3$ )/F( $CF_2$ ): 59.1 %
表面 形態	粗さ $R_a$ $R_{max}$	$0.09 \mu m$ $0.92 \mu m$	$0.23 \mu m$ $2.02 \mu m$
	突起	なし	平均突起高さ: $0.4 \mu m$ 平均突起間隔: $1.1 \mu m$ 頂点の面密度: $1.2 \times 10^{12}/m^2$
水の接触角		$103^\circ$	$170^\circ$

【0048】以上、第1の実施例によれば、PTFE表面をアルゴン注入による表面処理を行うことにより、極めて高い撥水機能を実現できる効果がある。さらに、注入処理した表面には  $CF_xH_y$  が検出されないことから、流れ性だけでなく各種の汚染物質も付着されにくい効果もある。さらに別の効果としては、従来PTFEの表面処理としてはNaを利用した表面活性化などが利用されていたが、本発明のイオン注入処理を用いれば、微細な突起を多く形成できるので実表面積を飛躍的に増大させる効果、あるいは処理時間60秒という非常に短い時間に処理ができ生産性が高い処理法と言える。

【0049】次に、イオン注入時に生じる形状変化の影響について、注入条件を変化させて検討した。一般に1つのイオンが固体に衝突した時に変位する固体側の原子数  $N_d$  は以下の式(4)で示される。(G. H. Kinchin et al.: Rep. Prog. Phys. 18.1, 1955)

【0050】

$$【数4】 N_d = 0.42 E / E_d \quad \dots (4)$$

$E_d$  は、固体原子によって決まる変位エネルギーに対応し、 $E$  は注入処理時の加速電圧である。すなわち、凹凸が形成される量は、加速電圧に対して連続量として依存することが明らかである。当然のことながら、注入時間を長くすれば、注入量もそれに比例するので変形量も比例することが推察される。

【0051】そこで、上記のPTFEの材質を用いてイオン注入条件のうち、加速電圧を変化させた場合、およびビーム電流と注入時間で決まるイオン注入量を変化させた場合の撥水性を、水接触角で評価した結果を図12、および図13にそれぞれ示す。

【0052】図12に示したように、注入条件を中心に加速電圧としては1、2、30、50、100 kVと変化させ、また処理時間の調整により注入量を  $10^{12}$  ions/ $cm^2$  から  $10^{14}$  ions/ $cm^2$  まで10倍ききみて変化させて処理した。その結果、加速電圧が1 kV以下では注入の効果が見えず、2 kV以上から接触角が  $130^\circ$  を超える撥水性を示すが、30 kVを超すと接触角は逆に減少

し出す。これは注入イオンは  $mv^2/2$  (ただし、 $m$  はイオンの質量、 $v$  は速度) なる運動エネルギーを有しているが、固体内に停止するとその運動エネルギーは位置エネルギーに変換され、結果として温度上昇をもたらす。したがって、PTFE樹脂の融点である  $320^\circ\text{C}$  以上になるとフッ素樹脂表面から溶融が始まるため、突起先端が鈍くなり、凹凸が少なくなると分かった。したがって、溶融で決まる領域が図右側に存在することになる。

【0053】図13に示した注入量に関しても同様なことが言える。注入量が少なくても撥水効果が小さく、多すぎても溶融により突起が減少して撥水効果が小さくなってしてしまうことが分かった。これらの結果より、加速電圧としては  $2\text{ kV}$  以上で  $50\text{ kV}$  以下の領域が望ましく、また、注入量は単位面積当たり  $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$  の範囲であることが水接触角  $130^\circ$  を超えられる領域であることが判明した。

注入イオン種 材料	Ar	Ne	He	F	N
PTFE	170	152	146	129	135
PFA	153	156	146	149	141
FEP	140	132	139	142	131
ETFE	160	142	148	159	132

【0056】これらの実施例によれば、フッ素樹脂の中でも耐熱性、耐油性、加工性、熱可塑性、光透過性、耐薬品性、誘電性、等などの機能上、各種フッ素樹脂が使用されているが、それらいずれの樹脂に対しても接触角  $130^\circ$  を超える撥水効果があることが確認された。また、注入元素も上記の気体から供給できるので低コスト、量産性も可能になる効果もある。

【0057】ここでは、実施例としてPTFE、PFA、FEP、ETFEの例を示したが、これらはいずれも主鎖に  $-\text{CF}_2-$  を有し、末端基が  $-\text{CF}_3$  からなるフルオロカーボン樹脂であるが、炭素の替わりに珪素で構成され主鎖に  $-\text{SiF}_2-$  を有し、末端基が  $-\text{SiF}_3$  からなるフルオロシリコン樹脂、さらにはこれらフルオロカーボン樹脂及びフルオロシリコン樹脂のフッ素原子の一部を水素原子で置換したハイドロフルオロカーボン樹脂、ハイドロフルオロシリコン樹脂などのフッ素樹脂においても、加速電圧  $2\text{ kV}$  以上で  $50\text{ kV}$  以下の高エネルギーのイオンを照射もしくは注入する、いわゆるイオン注入処理することにより、微細な凹凸を形成し、その結果極めて高い撥水機能を有する表面を形成することができる。

【要旨の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例となるフッ素樹脂成形体における表面部の分子構造模式図。

【図2】イオン注入処理前のフッ素樹脂表面をXPSで分析したスペクトル曲線図。

【0054】(第2の実施例)次に別の実施例として、注入条件は第1の実施例のまま、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)の以外の材料として、PFA(テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、FEP(テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体)、ETFE(テトラフルオロエチレン共重合体)に対して、Ar、Ne、He、F、Nイオンを注入して、水接触角を測定する試験を実施した。結果を表2に示す。PTFEにArを注入した以上の結果は見られなかったが、いずれも接触角の上昇は観察された。ArについてHe、Neの順に効果があり、また材質としては、ETFE、PFAの順に撥水性能の向上が図れることが分かった。

【0055】

【表2】

【図3】イオン注入処理後のフッ素樹脂表面をXPSで分析したスペクトル曲線図。

【図4】イオン注入処理前のフッ素樹脂表面を走査型電子顕微鏡で撮影した表面写真。

【図5】イオン注入処理後のフッ素樹脂表面を走査型電子顕微鏡で撮影した表面写真。

【図6】イオン注入処理前のフッ素樹脂表面を原子間力顕微鏡で測定し、その表面粗さの分布を解析したグラフ。

【図7】イオン注入処理後のフッ素樹脂表面を原子間力顕微鏡で測定し、その表面粗さの分布を解析したグラフ。

【図8】イオン注入処理前のフッ素樹脂表面に水滴を滴下し、接触角を測定した結果を示す模式図。

【図9】イオン注入処理後のフッ素樹脂表面に水滴を滴下し、接触角を測定した結果を示す模式図。

【図10】フッ素樹脂にイオン注入処理をする装置の構成図。

【図11】固体表面に接する液体の接触角と表面エネルギーとの関係を示す模式図。

【図12】アルゴンの注入加速電圧 ( $1\text{ kV} \sim 100\text{ kV}$ ) と水接触角との関係を示した特性図。

【図13】イオン注入量と水接触角との関係を示した特性図。

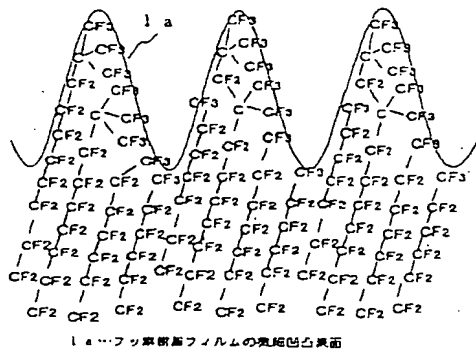
【符号の説明】

1…フッ素樹脂フィルム。

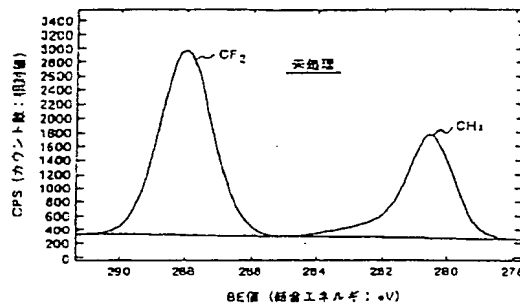
- 2…ロール、
- 3…低真空チャンバー、
- 4…試料ロール供給扉、
- 5、5'…真空シール部
- 6…処理室、
- 7…処理室扉、
- 8、8'…低真空チャンバー、
- 9…巻取りロール取り出し扉、
- 10…巻取りロール、
- 11…処理室、

- 12…プラズマ、
- 13…イオンビーム、
- 14…注入イオン用ガス供給口、
- 15…真空引き配管、
- 16…高圧電源、
- 17…真空引き方向、
- 18a、18b…低真空チャンバーの排気系、
- G<sub>1</sub>…引出電極、
- G<sub>2</sub>…加速電極、
- G<sub>3</sub>…制御電極、

【図1】



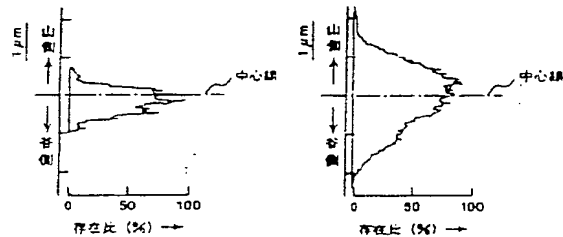
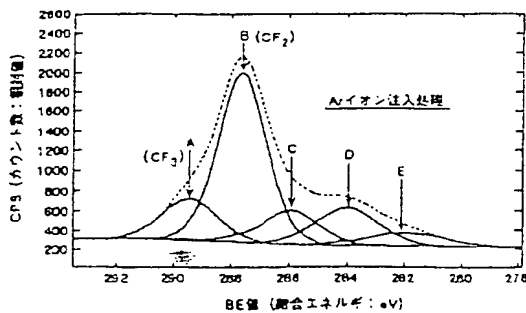
【図2】



【図6】

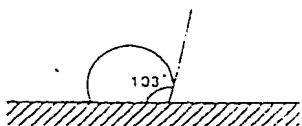
【図7】

【図3】

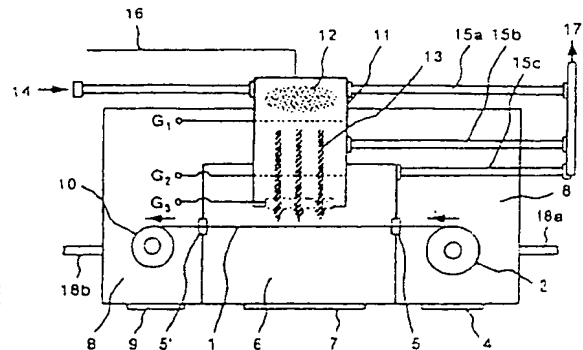
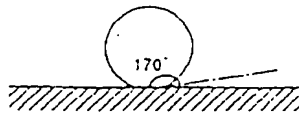


【図10】

【図8】

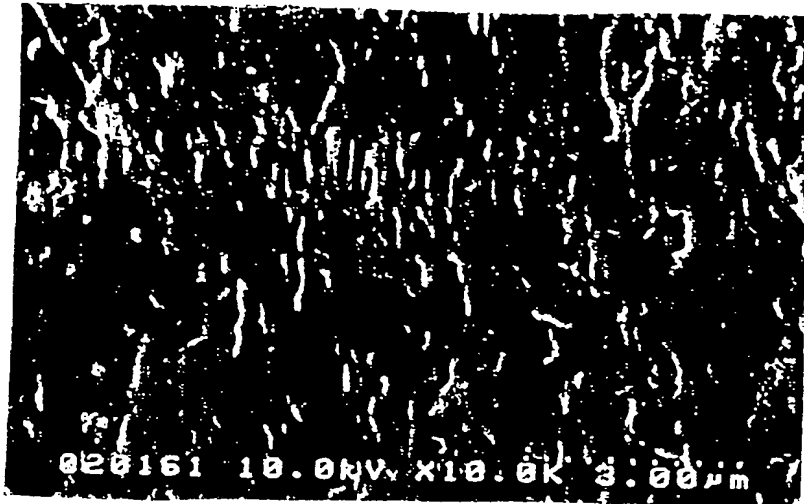


【図9】

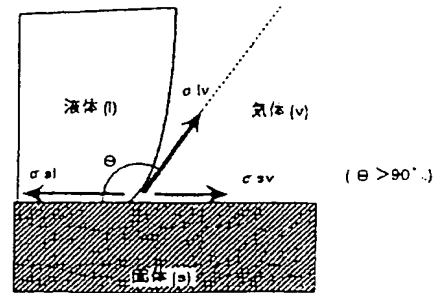


【図4】

図面代用写真



【図11】

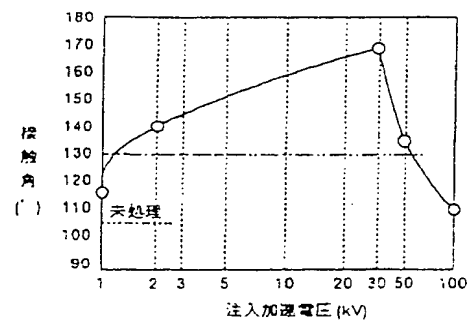


【図5】

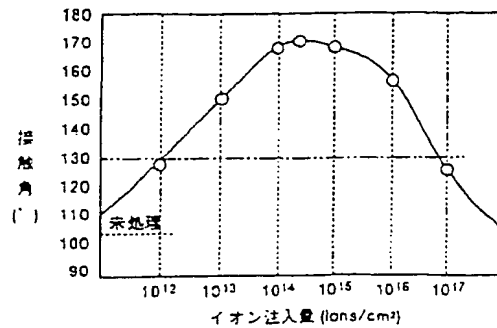
図面代用写真



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 池田由紀子  
茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日  
立製作所機械研究所内

(72)発明者 遠藤 喜重  
茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日  
立製作所機械研究所内

F ターム(参考) 4F071 AA26 AA27 AF02 AF04 AG13  
AH19 BA09 BB13 BC01 BC07  
BC08 BC14 BC16  
4F073 AA02 BA15 BA16 BA33 BB01  
CA51 CA72 HA10 HA11 HA12  
HA15  
4F074 AA38 AA39 CD11 DA24